

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-322314

(43)Date of publication of application : 24.11.1999

(51)Int.Cl.

C01B 31/02
D01G 1/00
H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 10-136686

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 19.05.1998

(72)Inventor : INOUE GAKUJI
MATSUDA YOSHIO

(54) PRODUCTION OF FINE POWDERY CARBON FIBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for mass-producing fine powdery carbon fiber suitable for non-aqueous secondary batteries contaminated with no continuous fiber.

SOLUTION: This method for producing fine powdery carbon fiber comprises coarsely grinding process for grinding continuous carbon fiber, finely grinding process for grinding short fiber obtained from the preceding process, and ultra-finely grinding process for further grinding the short fiber finely ground in the preceding process; wherein the crude grinding is conducted using a grinder making use of breaking stress, the fine grinding is conducted using a second grinder making use of shear impact stress, and the ultra-fine grinding is conducted using a third grinder making use of impact frictional stress.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 3 2 2 3 1 4

(43) 公開日 平成11年(1999)11月24日

| | | |
|----------------------------|-------|-----------------------|
| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | F I |
| C O 1 B 31/02 | 1 0 1 | C O 1 B 31/02 1 0 1 B |
| D O 1 G 1/00 | | D O 1 G 1/00 A |
| H O 1 M 4/02 | | H O 1 M 4/02 D |
| 4/04 | | 4/04 A |
| 4/58 | | 4/58 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 8 | O L | (全 5 頁) 最終頁に続く |

(21) 出願番号 特願平10-136686

(22) 出願日 平成10年(1998)5月19日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 井上 岳治

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 松田 良夫

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 東レ株式会社東京事業場内

(54) 【発明の名称】 微粉炭素繊維の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 大量生産に適し、長繊維の混入しない非水二次電池用に適した微粉炭素繊維の製造方法を提供する。

【解決手段】 炭素長繊維を粉碎する粗粉碎工程と、該粗粉碎後の短繊維を粉碎する微粉碎工程と、さらに該微粉碎後の短繊維を粉碎する超微粉碎工程とからなる微粉炭素繊維の製造方法において、前記粗粉碎を切断応力を利用した粉碎機で行い、前記微粉碎を剪断衝撃応力を利用した粉碎機で行い、かつ前記超微粉碎工程を衝撃摩擦応力を利用した粉碎機で行うことを特徴とする微粉炭素繊維の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】炭素長繊維を粉碎する粗粉碎工程と、該粗粉碎後の短繊維を粉碎する微粉碎工程と、さらに該微粉碎後の短繊維を粉碎する超微粉碎工程とからなる微粉炭素繊維の製造方法において、前記粗粉碎を切断応力を利用した粉碎機で行い、前記微粉碎を剪断衝撃応力を利用した粉碎機で行い、かつ前記超微粉碎工程を衝撃摩擦応力を利用した粉碎機で行うことを特徴とする微粉炭素繊維の製造方法。

【請求項 2】前記粗粉碎をオリエントミルを用いて行うことを特徴とする請求項 1 記載の微粉炭素繊維の製造方法。

【請求項 3】前記微粉碎をインペラーミルを用いて行うことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の微粉炭素繊維の製造方法。

【請求項 4】前記超微粉碎をジェットミルを用いて行うことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の微粉炭素繊維の製造方法。

【請求項 5】粉碎処理を行った炭素繊維の平均繊維長が $1.5\ \mu\text{m}$ 以下、累積頻度 90% の繊維長が $30\ \mu\text{m}$ 以下となるように粉碎することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の微粉炭素繊維の製造方法。

【請求項 6】前記炭素繊維がポリアクリロニトリル焼成炭素繊維であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の微粉炭素繊維の製造方法。

【請求項 7】樹脂組成物が表面に付着してなる長繊維を粉碎することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の微粉炭素繊維の製造方法。

【請求項 8】非水二次電池用であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の微粉炭素繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水二次電池用などに用いる微粉炭素繊維の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ミルド化炭素繊維は、導電性充填材として電磁波遮蔽、帯電防止用途などに広く用いられてきた。さらに最近になって、リチウムイオン二次電池用負極活物質としても盛んに研究開発が行われている。上述のミルド化炭素繊維を用いたリチウムイオン二次電池は、特開平 4-79170 号公報、特開平 5-325967 号公報、特開平 8-171913 号公報、特開平 9-147860 号公報などで提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これまで、炭素繊維の粉碎には、粗粉碎にはハンマーミル、さらに微粉碎にはロールミルを用いてきたが、従来の方法では、ハンマーミルのアームに長繊維が絡み付き、ア

ム部の摩耗が激しく、また、スクリーンの目が摩耗により大きくなり、平均繊維長が大きくなるという欠点を有しており、また表面に樹脂組成物が付着した長繊維を粉碎することも困難であった。また、微粉碎に用いるロールミルはその構造上、繊維長の長い微粉末の進入を防ぐことが困難である。繊維長の長い微粉末が混入することで、電池巻き込み時の短絡が著しく増加し、歩留まりが悪くなるという欠点を有していた。

【0004】これら従来技術の欠点を解消する方法として、表面に樹脂組成物が付着した長繊維を低温で焼成し、樹脂組成物を焼き飛ばした後、ハンマーミルにより粉碎する方法が提案されている。この場合、スクリーンは摩耗に従い交換している。しかし、生産量の増加に伴い、スクリーンの交換を頻繁に行う必要が生じ、著しく生産性が下がってしまうという問題を有し、また微粉碎では、ロールミルに複数回かけ、繊維長の長い微粉末の進入を防いでいたため、コストアップの要因となっていた。

【0005】本発明は、かかる従来技術の欠点を解消しようとするものであり、大量生産に適し、電池作製の短絡確率の低い非水二次電池用に好適な微粉炭素繊維の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために以下の構成を有するものである。

【0007】「炭素長繊維を粉碎する粗粉碎工程と、該粗粉碎後の短繊維を粉碎する微粉碎工程と、さらに該微粉碎後の短繊維を粉碎する超微粉碎工程とからなる微粉炭素繊維の製造方法において、前記粗粉碎を切断応力を利用した粉碎機で行い、前記微粉碎を剪断衝撃応力を利用した粉碎機で行い、かつ前記超微粉碎工程を衝撃摩擦応力を利用した粉碎機で行うことを特徴とする微粉炭素繊維の製造方法。」

【0008】

【発明の実施形態】本発明の微粉炭素繊維の製造方法は、非水二次電池用の微粉炭素繊維として用いることが好ましいが、これに限定されるものではなく、導電性充填材として電磁波遮蔽、帯電防止用途としても用いることができる。

【0009】本発明に用いられる炭素繊維としては、とくに限定されるものではなく、一般に有機物を焼成炭化したものが用いられ、例えば、ポリアクリロニトリル(PAN)から得られるPAN系炭素繊維、ピッチから得られるピッチ系炭素繊維、セルロースから得られるセルロース系炭素繊維、低分子量有機物の気体から得られる気相成長炭素繊維などが挙げられるが、そのほかに、ポリビニルアルコール、リグニン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、フルフリルアルコール樹脂などを焼成炭化して得られる炭素繊維等が挙げられる。また、アクリロニトリルとの共重合体から

得られる炭素繊維、例えば、アクリロニトリルとスチレン類、マレイミド類との共重合体から得られる炭素繊維も好ましく用いられる。炭素繊維の直径は、とくに限定されるものではないが、好ましくは $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ の直径の炭素繊維が用いられ、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0010】また、炭素繊維は、糸切れ、毛羽立ちを防止し、ハンドリング性を向上させるため、樹脂組成物を表面に付与していることが多い。樹脂組成物としてはポリビニルアルコール、エポキシ樹脂、エポキシ変性ポリウレタンなどがあげられる。

【0011】本発明においては、これらの樹脂組成物を付着させたまま、粉砕することが可能である。また、 200°C 以上の温度で樹脂組成物を焼き飛ばした後、粉砕しても良い。

【0012】本発明で適用する炭素繊維の粉砕方法は、長繊維を粉砕する粗粉砕工程と、該粗粉砕後の短繊維を粉砕する微粉砕工程と、さらに該微粉砕後の短繊維を粉砕する超微粉砕工程とからなる。

【0013】粗粉砕は、オリエントミル、カッターミル、ロータリーカッターミルなど、切断応力を利用した粉砕機であればどのような手段を用いてもよいが、オリエントミルを用いることが好ましい。オリエントミルを用いることで、樹脂組成物が付着した炭素繊維を粉砕することが可能になる。上記の粗粉砕工程で累積頻度90%の繊維長を $100 \mu\text{m}$ 以下になるように粉砕することが好ましい。

【0014】累積頻度90%の繊維長を $100 \mu\text{m}$ 以下にすると、繊維長の分布を取ったときに短いものから90%の繊維長が $100 \mu\text{m}$ 以下になるということであり、言い換えると、 $100 \mu\text{m}$ 以下の繊維長が90%以上であるということである。

【0015】また、粗粉砕後の短繊維を粉砕する微粉砕工程は、インペーミル、ハンマーミル、ターボミル、パルペライザーなど、剪断衝撃応力を利用した粉砕機であればどのような手段を用いてもよいが、インペーミルを用いることが好ましい。インペーミルは高速回転するローターと波形ライナーの相互作用により粉砕を行うため、通常の粉砕機では粉砕困難な炭素繊維の微粉砕が可能になり、累積頻度90%の繊維長を $50 \mu\text{m}$ 以下にすることができる。

【0016】また、微粉砕後の短繊維を粉砕する超微粉砕工程は、衝撃摩擦応力を利用した粉砕機であればどのような手段を用いてもよいが、ジェットミルを用いることが好ましい。ジェットミルは、高速流体による相互衝突、相互摩擦等によって粉砕するため、本体の摩耗や、異物の混入が少なく、粒度分布のシャープな超微粉を得ることができる。ジェットミルを用いることにより累積頻度90%の繊維長を $30 \mu\text{m}$ 以下にすることが可能になる。

【0017】本発明における粉砕後の炭素繊維の繊維平均長さは、レーザー回折式粒度分布測定器を用いて測定される。平均繊維長は、特に限定されるものではないが、 $15 \mu\text{m}$ 以下になるように粉砕されたものであることが好ましい。平均繊維長さが、 $15 \mu\text{m}$ を越えるとスラリー化してシート状の電極を形成する場合に塗工性が不十分となる場合がある。また、下限としては繊維直径に対する繊維長さの比率（アスペクト比）が1以上が好ましい。アスペクト比が1未満になると短繊維の際に、繊維方向に碎けて活性な炭素面が露出し、不可逆容量の増大、サイクル寿命特性が不十分となる場合がある。

【0018】また、累積頻度90%の繊維長も同様にレーザー回折式粒度分布測定器を用いて測定される。累積頻度90%の繊維長は、特に限定されるものではないが、 $30 \mu\text{m}$ 以下が好ましい、より好ましくは $25 \mu\text{m}$ 以下が用いられる。現在リチウムイオン二次電池では $25 \mu\text{m}$ 厚程度のセパレータが用いられているため、累積頻度90%の繊維長が $30 \mu\text{m}$ を越えるとセパレーターを突き破り、短絡が発生しやすい。

【0019】また、本発明において、炭素質材料の結晶子の厚み（ L_c ）は、特に限定されるものではないが、 1.0 nm 以上、 5.0 nm 以下であることが好ましく、さらには、 1.0 nm 以上、 2.0 nm 以下であることがより好ましい。 L_c が 1.0 nm 未満では、不可逆容量が大きすぎて、電池容量が小さくなるという問題があり、また 5.0 nm を越えると、放電容量が小さくなってしまい、やはり、電池容量が小さくなるという問題が生じる。

【0020】 L_c は、炭素質材料X線回折法によって得られる（002）由来の回折線幅から下記のScherrerの式を用いて求めることができる。

【0021】

$$L_c(002) = K\lambda / \beta_0 \cos \theta_B \quad (1)$$

ただし、 $L_c(002)$ ；炭素微結晶の（002）面に垂直な方向の平均の大きさ、 K ； 1 、 λ ；X線の波長（ $\text{CuK}\alpha$ 線の場合、 0.154 nm ）、 $\beta_0 = (\beta_E^2 - \beta_I^2)^{1/2}$ 、 β_E ；見掛けの半値幅（測定値）、 β_I ；補正值、 θ_B ；ブラッグ角である。一般に炭素質材料の L_c は充電時と放電終了時には異なるが、本発明でいう L_c は、充電前、または放電終了時の値である。

【0022】本発明の電池用電極は、集電効果を高めるために金属を集電体として用いることが可能である。この金属集電体としては、箔状、繊維状、メッシュ状等特に限定されるものではないが、例えば、箔状の金属集電体を用いる場合、金属箔状にスラリーを塗布することによってシート状の電極が形成される。シート状電極には、集電効果をさらに高めるため、導電剤として、炭素粉末、金属粉末などの導電性粉末を添加することも好ましい。

【0023】本発明の電池用電極は、各種電池の活電極

として利用可能であり、一次電池、二次電池など、どのような電池に利用されるかは特に限定されるものではないが、特に、二次電池の負極に好ましく用いられる。特に、好ましい二次電池としては、過塩素酸リチウム、硼フッ化リチウム、6フッ化リン・リチウムのようにアルカリ金属塩を含む非水電解液を用いた二次電池を挙げることができる。

【0024】二次電池に使用される場合、好ましい正極活物質としては、人造あるいは天然の黒鉛粉末、金属あるいは金属酸化物などの無機化合物や、有機高分子化合物などが挙げられる。

【0025】具体的には、アルカリ金属を含む遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲンなどの無機化合物、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの共役系高分子、ジスルフィド結合を有する架橋高分子など、通常の二次電池において用いられる正極を挙げることができる。これらの中で、リチウム塩を含む非水電解液を用いた二次電池の場合には、コバルト、ニッケル、マンガン、モリブデン、バナジウム、クロム、鉄、銅、チタンなどの遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲンが好ましく用いられる。また、金属酸化物などの無機化合物を用いた正極は、カチオンのドーピングと脱ドーピングを利用して充放電反応が生じる。有機高分子化合物を用いた場合には、アニオンのドーピングと脱ドーピングを利用して充放電反応が生じる。このように、物質により様々な充放電反応様式を採るものであり、これらは必要とされる電池の正極特性に応じて適宜選択されるものである。

【0026】本発明の電池用電極を用いた二次電池の電解液としては、特に限定されることなく従来の電解液が用いられ、例えば酸あるいはアルカリ水溶液、または非水溶媒などが挙げられる。この中で、上述のアルカリ金属塩を含む非水電解液からなる二次電池の電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、ギ酸メチル、スルホラン、オキサゾリドン、塩化チオニル、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチレンカーボネートや、これらの誘導体や混合物などが好ましく用いられる。

【0027】電解液に含まれる電解質としては、アルカリ金属、特にリチウムのハロゲン化物、過塩素酸塩、チオシアン塩、ホウフッ化塩、リンフッ化塩、砒素フッ化塩、アルミニウムフッ化塩、トリフルオロメチル硫酸塩などが好ましく用いられる。

【0028】本発明の電池用電極を用いた二次電池の用途としては、軽量かつ高容量で高エネルギー密度の特徴を利用して、ビデオカメラ、ノートパソコン、ワーブ

ロ、ラジカセ、CDプレーヤー、携帯電話などの携帯用小型電子機器に広く利用可能である。

【0029】

【実施例】本発明の具体的実施態様を以下に具体的に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0030】実施例1

非晶性炭素繊維（東レ（株）製“T300”）をサイジング剤が付いた状態でオリエントミル（セイシン企業（株）製VM-32）を用い粗粉碎を処理量3kg/hr、10kg/hrで2回行った。平均繊維長21μm、累積頻度90%繊維長100μmであった。さらにインペラーミル（セイシン企業（株）IMP-250）を用い微粉碎を行った。平均繊維長15μm、累積頻度90%の繊維長は31μmであった。さらにジェットミル（セイシン企業（株）製STJ-200）を用い、超微粉碎を行った。平均繊維長12μm、累積頻度90%の繊維長は23μmであった。炭素繊維を50kg粉砕を行ってもスクリーン等の交換の必要はなかった。

【0031】上記短繊維状炭素繊維を負極活物質として用い、導電剤としてアセチレンブラック、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを使用した。負極活物質：導電剤：結着剤の重量比率を80：5：15とした負極合剤にN-メチルピロリドンを加えて混練し、スラリー化した後、該スラリーを銅箔上に両面塗布乾燥することによって負極電極を作製した。

【0032】市販の炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）と塩基性炭酸コバルト（ $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$ ）を、モル比で $\text{Li}/\text{Co}=1/1$ となるように秤量、ボールミルにて混合後、900℃で20時間熱処理して LiCoO_2 を得た。これをボールミルにて粉砕し、導電材としてアセチレンブラック、結着材としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）、溶媒としてN-メチルピロリドンを用い、重量比で $\text{LiCoO}_2/\text{アセチレンブラック}/\text{PVdF}=91/4/5$ となるように混合し正極スラリーを調製し、このスラリーをアルミ箔上に塗布、乾燥、プレスして正極を得た。

【0033】該正負極を多孔質ポリプロピレンフィルム（セルガード#2500、ダイセル化学製）のセパレーターを介して重ね合わせて、単3型二次電池を作製した。電解液には、1モル濃度の6フッ化リンリチウムを含むエチレンカーボネートとジメチルカーボネート混合溶液を用いた。10本電池を作製し巻き込み時の短絡はなかった。

【0034】比較例1

非晶性炭素繊維（東レ（株）製“T300”）をサイジング剤が付いた状態でハンマーミルを用い粉砕を試みたが、粉砕できなかった。次に粉砕前に、炭素繊維を300℃で焼成し、サイジング剤を焼き飛ばした炭素繊維を用い、粉砕機としてハンマーミル、ローラーミルを用い炭素繊維を粉砕した以外は実施例1と全く同様な方法で、

(5)

特開平 1 1 - 3 2 2 3 1 4

7

8

電池を作製した。この時、平均繊維長 $13\mu\text{m}$ 、累積頻度 90% の繊維長は $33\mu\text{m}$ であった。処理量 10 kg で、ハンマーミルのスクリーンの交換が必要であった。10 本電池を作製し巻き込み時の短絡は 3 本で起こった。

*【0035】

【発明の効果】本発明により、大量生産に適し、長繊維の混入しない微粉炭素繊維の製造方法を提供することができた。

*

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

Z